



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2000239397 A**(43) Date of publication of application: **05.09.00**

(51) Int. Cl.

**C08J 3/20**  
**C08K 3/24**  
**C08K 5/098**  
**C08K 5/42**  
**C08K 5/5317**  
**C08L101/00**  
**C08L101/14**

(21) Application number: **11046458**(22) Date of filing: **24.02.99**(71) Applicant: **TOYOTA CENTRAL RES & DEV  
LAB INC**

(72) Inventor: **HASEGAWA/ NAOKI**  
**OKAMOTO HIROTAKA**  
**KATO MAKOTO**  
**USUKI ARIMITSU**  
**SATO NORIO**

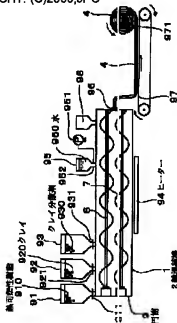
(54) **PRODUCTION OF POLYMER COMPOSITION**

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

(57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method for producing a polymer composition, capable of uniformly and finely dispersing clay into various kinds of thermoplastics and having high thermal stability in disperse state of clay.

**SOLUTION:** A solvent containing water 950 or a proton donor, clay 920, a clay dispersing agent 930 and a thermoplastic resin 910 are prepared and the solvent, the clay 920 and the clay dispersing agent 930 are brought into contact with the thermoplastic resin 910 at a temperature not lower than melting temperature of the resin. The dispersing agent 930 is at least one kind of compound selected from (1) a compound having a functional group having affinity for clay surface, (2) a sulfonic acid metal salt, a phosphonic acid metal salt or a carboxylic acid metal salt, (3) an onium salt and (4) a water soluble polymer.



(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>*</sup> (参考)
C 0 8 J 3/20	C E R	C 0 8 J 3/20	C E R B 4 F 0 7 0
	C E Z		C E Z B 4 J 0 0 2
C 0 8 K 3/24		C 0 8 K 3/24	
5/098		5/098	
5/42		5/42	

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平11-46458

(22)出願日 平成11年2月24日(1999.2.24)

(71)出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1

(72)発明者 長谷川 直樹

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 岡本 浩孝

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内

(74)代理人 100079142

弁理士 高橋 祥泰 (外1名)

最終頁に続く

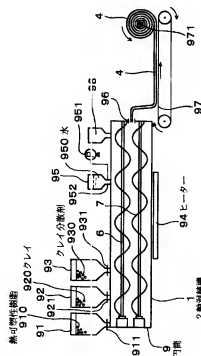
## (54)【発明の名称】 高分子組成物の製造方法

## (57)【要約】

【課題】 各種熱可塑性樹脂に対しクレイが均一かつ微細に分散すると共にクレイの分散状態の熱安定性の高い高分子組成物の製造方法を提供すること。

【解決手段】 水950またはプロトン供与体を含む溶媒と、クレイ920と、クレイ分散剤930と、熱可塑性樹脂910とを準備し、これらを熱可塑性樹脂910の熔融温度以上の温度で接触させる。

(図1)



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 水またはプロトン供与体を含む溶媒と、クレイと、クレイ分散剤と、熱可塑性樹脂とを準備し、これらを熱可塑性樹脂の溶融温度以上の温度で接触させることを特徴とする高分子組成物の製造方法。

【請求項2】 請求項1において、上記クレイ分散剤は、クレイ表面に吸着または結合可能な機能を有する物質よりなることを特徴とする高分子組成物の製造方法。

【請求項3】 請求項1または2において、上記クレイ分散剤は、以下に記載する(1)～(4)物質より選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする高分子組成物の製造方法。

(1) クレイ表面と親和性のある官能基を有する化合物。

(2) スルホン酸の金属塩、ホスホン酸の金属塩、カルボン酸の金属塩。

(3) オニウム塩。

(4) 水溶性ポリマ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【技術分野】 本発明は、クレイを含む熱可塑性樹脂よりなる高分子組成物を製造する方法に関する。

## 【0002】

【従来技術】 クレイを分散、混合させて樹脂の特性を改良することが行われているが、樹脂とクレイとは相溶性が低いため、両者の分散、混合などに当たっては種々の改良策が従来より講じられている。

【0003】 具体例として、クレイを有機化して有機化クレイとなし、これをカプロラクタムなどのモノマーよりなる影響剤及び分散剤と共にナイロン6などのポリアミドに添加混合して複合材料を得る方法がある(特公平7-47644号)。また、2級アミノウムで有機化された有機化クレイと樹脂、ゴムとを混練する方法がある(特表平6-504810号)。また、有機化クレイと熱可塑性樹脂とを高い剪断力の下で混練する方法がある(特開平9-217012号)。

【0004】 また、有機化されていない非有機化クレイを樹脂に分散させる方法として、ポリアミド酸を塩基性溶媒に溶解させた溶液と、非有機化クレイの水分散液とを混合する方法がある(特開平9-208822号)。この方法は、ポリアミドの前駆体であるポリアミドが塩基性水溶液に溶解することを利用したものである。また、非有機化クレイと樹脂との混合物へ水蒸気を導入して混練する方法(特願平8-331520号)が提案されている。

【0005】 以上の各手法によって作製されたクレイを含んだ樹脂は、該クレイによって樹脂の機械的強度が高められるなど、特性が改良され、新しい材料として利用することができる。

## 【0006】

【解決しようとする課題】 しかしながら、上記従来方法においては、水と親和性の高い樹脂、例えばポリビニルアルコール、ポリアミド酸、ポリアクリル酸等に対して非有機化クレイを分散させることはできるが、水と親和性の低い熱可塑性樹脂に対する分散は困難であり、これらの樹脂をベースにした材料の製造が困難であった。また、予め有機化したクレイを用いれば水と親和性の低い熱可塑性樹脂に対する分散は可能となるが、有機化クレイを用いる方法はあらかじめクレイを有機化する工程が必要であるため、製造コスト及び製造工程簡便性の点からあまり好ましくない。

【0007】 また、従来方法により作製された材料を加熱した場合、クレイの凝集が発生するという問題があった。つまり、従来材料は熱安定性があまり高くなかった。この問題のために、従来材料は加熱溶融成形が困難である。

【0008】 本発明は、かかる従来の問題点に鑑みてなされたもので、各種熱可塑性樹脂に対しクレイが均一かつ微細に分散すると共にクレイの分散状態の熱安定性の高い高分子組成物の製造方法を提供しようとするものである。

## 【0009】

【課題の解決手段】 請求項1に記載の発明は、水またはプロトン供与体を含む溶媒、クレイと、クレイ分散剤と、熱可塑性樹脂とを準備し、これらを熱可塑性樹脂の溶融温度以上の温度で接触させることを特徴とする高分子組成物の製造方法にある。

【0010】 本発明の作用につき説明する。クレイは後述することく層状構造を有しており、該層状構造における $A^{1+}$ などの3価のイオンが $F e^{2+}$ などの2価のイオンに置換されることで若干負に帯電することができる。このため、クレイは水やプロトン供与体を含む溶媒に分散しやすい。

【0011】 そのため、水またはプロトン供与体を含む溶媒とクレイとが接触すると、クレイを構成する層状構造の層間に水または溶媒が侵入し、クレイの層間が拡大され、クレイの層間の化学的結合が弱められる。そのため、水や溶媒の中でクレイが均一に分散する。

【0012】 また、本製造方法において、熱可塑性樹脂、水またはプロトン供与体を含む溶媒、クレイ、クレイ分散剤は熱可塑性樹脂の融点以上の温度で接触される。つまり、熱可塑性樹脂は軟化した状態で水やプロトン供与体を含む溶媒と接触するため、水またはプロトン供与体を含む溶媒は熱可塑性樹脂中に分散するか、または溶融した熱可塑性樹脂が水や溶媒によってエマルジョンを形成する。

【0013】 その後、水または溶媒は蒸気となり高圧蒸気圏を作り出す。高圧蒸気圏が弱くなったクレイの層間の化学的結合を切断し、水または溶媒の蒸気圏から抜け出させ、代わりに溶融して流動性を得た熱可塑性樹

脂を層間に導入させる。この時、クレイの層間は既に拡大しているため、熱可塑性樹脂の導入はスムーズに行われる。つまり、クレイがその層状構造を失いつつ、熱可塑性樹脂に対し微細に分散する。

【0014】そして、クレイ分散剤が熱可塑性樹脂とクレイとのなじみをよくし、クレイを均一分散させる。更に、水等がなくなった後、クレイ分散剤がクレイの電荷を中和するため、電気的な吸引によるクレイの凝集を防ぐことができる。これにより、熱安定性に優れたクレイの分散状態を得る。

【0015】以上、本発明の製造方法によれば、各種熱可塑性樹脂に対しクレイが均一かつ微細に分散すると共にクレイの分散状態の熱安定性の高い高分子組成物の製造方法及び高分子組成物を提供することができる。

【0016】次に、本発明にかかる詳細について説明する。水またはプロトン供与体を含む溶媒としては、特に限定しないが、例えば、水、メタノール、エタノール、プロパノール、ジエチレングリコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールモノアセテレート、エチレングリコールジアセテレート、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどが挙げられる。なお、水またはプロトン供与体を含む溶媒は、水またはプロトン供与体以外の溶媒を含んでもよい。

【0017】次に、上記クレイ（粘土鉱物）とは、層状構造を持つ硫酸塩鉱物等、多数のシート（あるものは結晶で構成された四面体シート、あるものはA1やMgなどを含む八面体シートである。）が積層された層状構造を有する物質である。

【0018】また、本発明ではクレイとして、例えば、モンモリロナイト、サポナイト、ヘクトライト、バイアライト、スティブンサイト、ノントロナイト、パーミキュライト、ハロサイト、マイカ、フッ素化マイカ、カオリナイト、バيوフィロライト等が使用できる。また、天然物でも合成物でもよい。

【0019】次に、上記クレイ分散剤としては分子量100～1,000の低分子化合物、あるいは分子量1,000～10,000,000の高分子化合物を用いることができる。分子量が100以下の化合物では、溶融樹脂の添加時、揮発するおそれがあり、分子量が10,000,000より大である化合物では、溶融時の粘性が高くなりすぎ、均一な混合ができなくなるおそれがある。また、上記クレイ分散剤の詳細は後述する。

【0020】上記熱可塑性樹脂は、熱可塑性の高分子化合物であれば特に限定しないが、特にポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリスチレン、ABS樹脂（アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合樹脂）、AS樹脂（アクリ

ロニトリル-スチレン共重合樹脂）、ポリメチルメタクリレート、ポリアミド、ポリアセタール、ポリカーボネート、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンエーテル、ポリエーテルエーテルケトン、ポリサルフォン、ポリエーテルサルフォン、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、熱可塑性ポリイミド、天然ゴム、イソプレングム、クロロプレングム、スチレングム、ニトリルゴム、エチレン-プロピレングム、ブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、ブチルゴム、エビクロヒドリルゴム、アクリルゴム、ウレタンゴム、フッ素ゴム、シリコンゴムなどを用いることが好ましい。これらの熱可塑性樹脂を用いることで、よりクレイが均一分散した高分子組成物を得ることができる。

【0021】次に、本発明における「水またはプロトン供与体を含む溶媒」「クレイ」「クレイ分散剤」「熱可塑性樹脂」の混合比等について説明する。本発明の製造方法における上記クレイの添加量は上記熱可塑性樹脂100重量部に対して0.1～300重量部とすることが好ましい。これにより、物性的にバランスのとれた高分子組成物を与えることができる。0.1重量部未満の場合には、高分子組成物の剛性及びガス遮断性が低下するおそれがある。また、300重量部を越える場合には、高分子組成物の耐衝撃性が低下するおそれがある。

【0022】また、上記水またはプロトン供与体を含む溶媒の添加量はクレイ1重量部に対して、0.01～1000重量部とすることが好ましい。これにより、クレイを確実に熱可塑性樹脂に対し均一分散させることができる。また、添加した水や溶媒は熱可塑性樹脂が冷却する間に蒸発してしまうため、高分子組成物中に水や溶媒が残留しないようにすることができる。0.01重量部未満の場合には、クレイの膨潤度が足りず、クレイが熱可塑性樹脂に均一分散しないおそれがある。一方、1000重量部を越える場合には、クレイの膨潤状態は1000重量部以下の場合と変わらないが、高分子組成物中に水や溶媒が残留するおそれがある。

【0023】次に、上記水またはプロトン供与体を含む溶媒の添加量はクレイ1重量部に対して、0.1～500重量部であることが更に好ましい。0.1重量部未満の場合には、水や溶媒蒸気によって作り出される圧力が低く、クレイを熱可塑性樹脂に対し均一分散させるためには高い混練力が必要となる可能性があるため、製造工程を工夫する必要がある、コスト高となるおそれがある。500重量部を越える場合には、溶媒の蒸発による蒸発潜熱のため、熱可塑性樹脂の温度が溶融温度より低下して、固化する可能性がある。これにより、クレイと熱可塑性樹脂との混練ができなくなるおそれがある。

【0024】また、上記水またはプロトン供与体を含む溶媒の添加量はクレイ1重量部に対して、1～200重量部であることが最も好ましい。1重量部未満の場合には、溶媒蒸気によって作り出される圧力が低く、クレイ

が熱可塑性樹脂に分散するためには長い混練時間を要するおそれがあり、生産性が悪くなる可能性がある。200重量部を超える場合には、溶媒による蒸発潜熱を補うための熱量が多く必要となり、製造の間に加える熱量を多くせざるを得ず、コスト高となる可能性がある。

【0025】また、上記クレイ分散剤の添加量はクレイ100重量部に対して、1～5000重量部添加することが好ましい。これにより、クレイの均一分散、熱安定性の向上を図ることができる。添加量が1重量部未満である場合には、すべてのクレイに分散剤が行き渡らないため、十分な効果が得られないおそれがある。5000重量部を越えた場合には、クレイ表面に吸着、結合されて高分子組成物表面で析出するおそれがある。

【0026】また、クレイ分散剤の添加量はクレイ100重量部に対して、5重量部以上とすることがより好ましい。5重量部未満である場合には、クレイ表面への吸着、結合量が充分でなく、樹脂の種類によっては均一分散が達成できないおそれがある。また、クレイ分散剤の添加量はクレイ100重量部に対して、10～1000重量部とすることがもっとも好ましい。10重量部未満の場合には、クレイへの吸着、結合量が充分でなく、均一分散しても樹脂の種類によっては、十分な熱安定性が達成できないおそれがある。1000重量部より多い場合には、クレイへの吸着、結合していないものが存在し、高分子組成物の物性低下を招くおそれがある。

【0027】次に、本発明における「水またはプロトン供与体を含む溶媒」「クレイ」「クレイ分散剤」「熱可塑性樹脂」を接触させる方法について説明する。本発明において、溶融状態にある熱可塑性樹脂と、上記水またはプロトン供与体を含む溶媒と、クレイと、クレイ分散剤とが相互に接触することで、高分子組成物が作製される。本発明において、水またはプロトン供与体を含む溶媒の添加のタイミングは、溶融状態の熱可塑性樹脂、クレイ、クレイ分散剤の三者が共存状態となる時、またはそれ以前であることが必要である。

【0028】クレイを予め水またはプロトン供与体を含む溶媒に対し分散させたクレイスラリーを準備し、このスラリーに対しクレイ分散剤を溶解、または分散させ、その後、上記熱可塑性樹脂と接触させることが好ましい。または、予めクレイ分散剤を溶融状態にある熱可塑性樹脂に対し混合し、両者の混合物を上記分散液（水または溶媒にクレイが分散した液）に添加することが好ましい。特にクレイ分散剤がアニオン性である場合にはクレイ中のイオンとのイオン交換がおり、水中での分散が不十分となるおそれがあるので、後者の方法がより好ましい。

【0029】また、熱可塑性樹脂とクレイとクレイ分散剤とを混合し、これらを加熱した後に水やプロトン供与体を含む溶媒を添加してもよい。この場合、熱可塑性樹脂の溶融物とクレイやクレイ分散剤とが十分に混練され

た後に水や溶媒を添加することが好ましい。

【0030】従って、水や溶媒は、熱可塑性樹脂が溶融する以前からクレイやクレイ分散剤と共存していてもよいし、熱可塑性樹脂が溶融した後にその溶融物に対して添加されてもよい。また、水や溶媒の添加は、クレイ、クレイ分散剤及び熱可塑性樹脂を溶融温度以上に加熱する際、または加熱後の溶融物の混練の際に行ってもよい。また、クレイを溶媒で膨潤させたものを熱可塑性樹脂と混合した後に加熱してもよい。あるいは、熱可塑性樹脂を溶融させた後に溶媒で膨潤させたクレイを圧入してもよい。

【0031】具体例により説明する。

1) 熱可塑性樹脂のベレットとクレイ、クレイ分散剤とを乾燥状態で混合し、熱可塑性樹脂の溶融温度以上に加熱する。熱可塑性樹脂が溶融して流動させる過程で、水または溶媒を注入する。その後の工程で水または溶媒を揮発させる。

【0032】2) クレイを水または溶媒で膨潤させたものと、クレイ分散剤と熱可塑性樹脂のベレットとを混合し、熱可塑性樹脂の溶融温度以上に加熱する。すると、熱可塑性樹脂が溶融して流動させる過程で、水または溶媒が揮発する。

3) 熱可塑性樹脂を溶融温度以上に加熱する。熱可塑性樹脂が溶融して流動している状態で、クレイ分散剤と水または溶媒に膨潤させたクレイを溶融した熱可塑性樹脂に対し圧入する。

【0033】また、上記熱可塑性樹脂とクレイ、クレイ分散剤とを接触させるに当たっては両者を混練することにより行うことができる。この混練は、溶融温度以上に加熱されて溶融状態にある熱可塑性樹脂とクレイ、クレイ分散剤とを攪拌して行うことができる。この攪拌は、例えば、後述する図1に示すごとく、2本のスクリュー（回転軸）を回転させて攪拌を行う2軸混練機を用いることができる。

【0034】また、2軸混練機（後述する図1参照。）を使用する場合、スクリューの直径（D）に対する軸長と（L）の比率（ $L/D$ ）は10～50であることが好ましい。10未満の場合には、2軸混練機の攪拌力が小さく、効率良く攪拌することが困難となるおそれがある。一方、 $L/D$ が大きいかほど大きな攪拌力が得られるが、50を越える場合には、クレイを構成する珪酸塩層自身が細かく破壊され、得られた高分子組成物のガスバリア性が向上しないおそれがある。スクリューの回転数は100～2500rpmであることが好ましい。この範囲を逸脱する場合には、効率良く攪拌することが困難となるおそれがある。

【0035】また、水や溶媒に分散させたクレイに対し熱可塑性樹脂に添加するに当たっては、クレイに積極的に圧力を加えて熱可塑性樹脂の中に圧入することが好ましい。その理由は、クレイの珪酸塩層間に介入した水や

溶媒は熱可塑性樹脂の熱によって蒸発してしまうため、圧力を加えない場合にはクレイの層間に熱可塑性樹脂が介入する前に層間の水や溶媒が蒸発してしまい、これらの層間膨潤効果が消失し、層間に熱可塑性樹脂が導入されない場合があるためである。上記クレイの圧入方法としては、例えば、送液ポンプにより熱可塑性樹脂に圧入する方法がある。

【0036】また、溶媒に分散されたクレイと熱可塑性樹脂との接触は、熱可塑性樹脂の溶融温度以上の温度の環境下で行われる。これにより、熱可塑性樹脂が溶融して流動性を得て、クレイを分散させることになる。なお、「熱可塑性樹脂の溶融温度以上」は熱可塑性樹脂の種類によって異なる。また、「熱可塑性樹脂の溶融温度以上の温度」の上限は熱可塑性樹脂の変質しない温度であることが好ましい。

【0037】上記クレイ、クレイ分散剤、熱可塑性樹脂とを上記温度環境下で接触させるに当たりこれらを加熱することがあるが、この場合、密閉状態とすることで圧力の高い蒸気が得られるため、望ましい。上記密閉状態とは、加熱により水や溶媒が蒸気となって高圧蒸気を作ることのできる状態であり、例えば2軸混練機等の内部状態である。

【0038】請求項2の発明のように、上記クレイ分散剤は、クレイ表面に吸着または結合可能な機能を有する物質よりなることが好ましい。クレイ分散剤がクレイ表面に吸着または結合することで、クレイと熱可塑性樹脂とのなじみをよくすることができる。よって、熱可塑性樹脂中でクレイの層間が縮小して、凝集状態となることが防止できる。上記クレイ表面に吸着または結合可能な機能を有する物質としては、例えば後述することくクレイ表面と親和性のある官能基や構造を有する物質等が挙げられる。

【0039】次に、請求項3の発明のように、上記クレイ分散剤は、以下に記載する(1)~(4)物質より選ばれ、少なくとも一種であることが好ましい。

- (1) クレイ表面と親和性のある官能基を有する化合物。
- (2) スルホン酸の金属塩、ホスホン酸の金属塩、カルボン酸の金属塩。
- (3) オニウム塩。
- (4) 水溶性ポリマ。

これらの物質はクレイ分散剤としての作用(熱可塑性樹脂中にクレイを均一かつ微細に分散させる)を充分発揮することができる。

【0040】(1)にかかる化合物の官能基としては、例えば、酸無水物基、カルボン酸基、水酸基、チオール基、エポキシ基、ハロゲン基、エステル基、アミド基、ウレア基、ウレタン基、エーテル基、チオエーテル基、スルホン酸基、ホスホン酸基、ニトロ基、アミノ基、オキサゾリン基、イミド基、シアノ基、イソシアネート

基、シアノ基等の官能基が挙げられる。また、ベンゼン環、ビリジン環、ピロール環、フラン環、チオフェン環等の芳香環が挙げられる。

【0041】上記(2)の具体例としては、例えば、ドデシルスルホン酸ナトリウム等のアルキルスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム等のアルキルアリールスルホン酸塩、ペンゼンスルホン酸ナトリウム等のアリールスルホン酸塩、ドデシルホスホン酸ナトリウム等のアルキルホスホン酸塩、アルキルベンゼンホスホン酸ナトリウム等のアルキルアリールホスホン酸塩、ペンゼンホスホン酸ナトリウム等のアリールホスホン酸塩等が挙げられる。

【0042】また、金属塩における金属としては、ナトリウム、ポタシウム、カルシウム、マグネシウム、アルミニウム等が好ましい。

【0043】また、(3)にかかるオニウム塩の具体例としては、オクチルアンモニウムクロライド、オクチルアンモニウムブロマイド、ドデシルアンモニウムクロライド、ドデシルアンモニウムブロマイド、オクタデシルアンモニウムクロライド、オクタデシルアンモニウムブロマイド、アミノドデカン酸塩等のアンモニウム塩、ホスホニウム塩等が挙げられる。

【0044】また、(4)にかかる水溶性ポリマを用いることで、上述する効果だけでなく、ポリプロピレン、ポリカーボネート等の水と親和性の低い熱可塑性樹脂中にもクレイが均一かつ微細に分散した高分子組成物を得ることができる。

【0045】また、(4)の具体例としては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリオキシアルキレンエーテル、ポリオキシエチレンフェノールエーテル等のポリオキシアリールエーテル、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロース等のセルロース誘導体、リグニンスルホン酸等のリグニン誘導体、キトサン塩酸塩等のキトサン誘導体等が挙げられる。また、ポリビニルスルホン酸、ポリビニルベンゼンスルホン酸、ポリビニルホスホン酸、ポリビニルベンゼンホスホン酸、ポリアクリル酸等が挙げられる。

【0046】また、これ以外の物質であっても上記条件を満たす物質であれば、本請求項にかかるクレイ分散剤として用いることができる。

【0047】次に、本発明より得られた高分子組成物は、水またはプロトン供与体を含む溶媒と、クレイと、クレイ分散剤と、熱可塑性樹脂とを準備し、これらを熱可塑性樹脂の溶融温度以上の温度で接触させることで作製されることを特徴とする。上述同様に、水によりクレイの凝集力を弱めた状態で溶融した樹脂と混合することから、水と親和性の高低にかかわらず、各種熱可塑性樹脂に対しクレイが均一かつ微細に分散すると共にクレ

イの分散状態の熱安定性の高い高分子組成物を得ることができる。

【0048】また、このようにして作製された高分子組成物は均一かつ微細に分散したクレイが熱可塑性樹脂の分子鎖等を束縛するため、クレイの分散量が微量であっても他のフィラー等の補強材では為し得ない大きな補強効果をクレイが発揮し、高い機械的な強度を発揮することができる。特に、強度、弾性率などの機械的性質、耐熱性、熱変形温度、低温脆化温度などの熱的性質、ガス遮断性などに優れた高分子組成物を得ることができる。

【0049】従って、得られた高分子組成物は軽量で高剛性を有し、自動車用、航空機用などの移動体用の構造材として利用することができる。また、その用途もこれらに限定されず、上記の優れた性質を生かすことができるものであれば分野を問わない。

【0050】更に、本発明にかかる高分子組成物はクレイの分散状態の熱的安定が高いため、高分子組成物を製造後、熔融、成形した場合であっても、その特徴（機械的性質に優れる等）を失うことがない。よって、成形性に優れた材料として、大いに活用できる。

#### 【0051】

##### 【発明の実施の形態】実施形態例1

本発明の実施形態例にかかる高分子組成物の製造方法及び得られた高分子組成物につき、図1を用いて説明する。本例の製造方法の概要を説明すると、水と、クレイと、クレイ分散剤と、熱可塑性樹脂とを準備し、これらを熱可塑性樹脂の熔融温度以上の温度で接触させて高分子組成物を得る。

【0052】次に、本例の製造方法の詳細について説明する。まず、熱可塑性樹脂としてポリカーボネート（GEプラスチック製キサン131、）を準備した。クレイとして粒子状のNa-モンモリロナイトを準備した。また、クレイ分散剤としてドデカンスルホン酸ナトリウムを準備した（実施形態例2の試料1）。

【0053】図1に示すごとく、円筒9の中に2本のスクリー6、7を備えた2軸混練機1を準備した。2軸混練機1は、熱可塑性樹脂910、クレイ920、クレイ分散剤930を円筒9内に投入するホッパー91、92、93と、熱可塑性樹脂を加熱するヒーター94と、水950を貯えておくタンク95と、円筒9の後部に設けた成形口96とを有している。タンク95内の水950は、送液ポンプ951により圧入口952より圧入した。また、水を吸引除去するためのバント98を設けた。

【0054】また、円筒9内への熱可塑性樹脂、クレイ、クレイ分散剤の投入量はそれぞれ9.7kg/時間、0.3kg/時間、0.15kg/時間とした。また、水950は、送液ポンプ951により70kg/cm<sup>2</sup>程度の圧力を加えて、7.0g/分の流量を円筒9内に圧入した。

【0055】スクリー6、7の直径は3.0cmであり、円筒9の直径は9.0cmであって、これらの長さは135cmであった。スクリー6、7の回転速度は100rpmとした。ヒーター94の温度は270℃とした。成形口96は、大きさ0.5mm×2mmの四角状に開口させた。

【0056】次に、上流側のホッパー91には熱可塑性樹脂910を、また下流側のホッパー92にはクレイ920を入れた。また、もともと下流側のホッパー93にはクレイ分散剤930を入れた。次いで、ホッパー91、92、93の出口パイプに設けたバルブ911、921、931を開いて、熱可塑性樹脂910、クレイ920、クレイ分散剤930を円筒9の中に投入した。

【0057】すると、熱可塑性樹脂は、スクリー6、7の回転により、クレイ、クレイ分散剤と乾燥状態で混練されながら、円筒9の下流側に押し出された。これらの混練物はヒーター94により300℃に加熱されて、熱可塑性樹脂が溶融した。

【0058】溶融した熱可塑性樹脂、クレイ、クレイ分散剤とからなる溶融物がスクリーにより更に下流側へ押し出されると、溶融物は圧入口95より圧入された水950と混練された。溶融物の温度は270℃であるため、水は溶融物に触れるとガス化して、分子レベルで溶融物に均一に分散した。

【0059】溶融物はやがて円筒9の成形口96から押し出されて、厚み0.5mmのシート状に成形された。成形体4は、コンベアー97により巻取りローラー971へ運ばれ、巻取りローラー971によりロール状に巻き取られた。成形体4は、巻取りローラー971に運ばれる間に、徐々に熱を放散させた。また、成形体の中に含まれる水の殆どはベン・98から吸引され、またコンベアー97による運搬の際に蒸発した。以上により、高分子組成物からなる成形体4を得た。

【0060】ところで、Na-モンモリロナイトは多数のシリケート層が積層して構成された層状構造を有している。本例の製造方法により得られた成形体4を透過型電子顕微鏡により観察したところ、モンモリロナイトの層状構造が崩れ、厚みが1nm程度のシリケート層が1～5層ずつ積層したものが、ポリカーボネートの中に均一に分散していたことが分かった。

【0061】また、後述する実施形態例2（表1～表3）に示すごとく、本例の高分子組成物は単なるポリカーボネートの成形体やクレイが均一に分散していないポリカーボネートよりなる組成物の成形体よりも、引張弾性率や引張強度、伸びが大きく、熱安定性にも優れていることが分かった。

【0062】本例の高分子組成物の製造において、熱可塑性樹脂とクレイとクレイ分散剤とを乾燥状態で混ぜて加熱し、熱可塑性樹脂が溶融した状態ある溶融物となした後、水を添加し、混練した。

【0063】水がクレイを構成する層状構造の層間を拡大させ、その後水が蒸発して高圧状態を形成しつつ、水はクレイの層間から抜けて、かわりに熱可塑性樹脂が層間に入り込み、クレイは層状構造がばらばらになって、熱可塑性樹脂に分散する。この時、クレイ分散剤はクレイ表面に吸着、結合し、クレイと樹脂とのなじみをよくする働きをするため、クレイの熱可塑性樹脂に対する分散の際に、クレイの層間の縮小による、凝結状態となつてクレイが分散することが防止できる。

【0064】その結果、クレイはある程度の距離をおいて熱可塑性樹脂に分散することができ、つまりクレイの均一分散が実現される。更に、水等の溶媒がなくなった後も、分散剤はクレイ側にあり、クレイの電荷を中和する働きをし、電気的な吸引によりクレイの凝集を防ぐため、クレイの分散状態は熱安定性に優れている。

【0065】このように、本例の製造方法によれば、各種熱可塑性樹脂に対しクレイが均一かつ微細に分散すると共にクレイの分散状態の熱安定性の高い高分子組成物の製造方法を提供することができる。

#### 【0066】実施形態例2

本例では実施形態例1に示すときと製造方法にて作製された各種高分子組成物の性能を比較試料と共に評価した。各試料について説明する。試料1は実施形態例1と同様の材料と方法で作製されている。試料2はクレイ分散剤をドデシルアンモニウムクロライド（投入量0.075kg/時間）に変えた以外は試料1に同じである。試料3はクレイ分散剤をポリビニルアルコール（投入量0.15kg/時間）に変えた以外は試料1に同じである。

【0067】また、試料4は、熱可塑性樹脂としてナイロン6（宇部興産製1015B）を投入量9.85kg/時間で使用し、クレイとしてNa-モンモリロナイトを投入量0.15kg/時間で使用し、クレイ分散剤としてドデシルアンモニウムクロライドを投入量0.15kg/時間で使用した。また、混練温度は240℃であった。その他は実施形態例1に示す製造方法と同様である。試料5は、クレイ分散剤をドデシルアンモニウムクロライド（投入量0.035kg/時間）に変えた以外は試料4に同じである。試料6はクレイ分散剤をポリビニルアルコール（投入量0.075kg/時間）に変えた以外は試料4に同じである。

【0068】また、試料7は、熱可塑性樹脂としてポリプロピレン（三菱化学MA2）を投入量9.5kg/時間で使用し、クレイとしてNa-モンモリロナイトを投入量0.5kg/時間で使用し、クレイ分散剤としてドデシルアンモニウムクロライドを投入量0.3kg/時間を使用した。また、混練温度は200℃であった。その他は実施形態例1と同様である。試料8はクレイ分散剤をドデシルアンモニウムクロライド（投入量0.1kg/時間）に変えた以外は試料7に同じである。試料9は

クレイ分散剤をポリビニルアルコール（投入量0.2kg/時間）に変えた以外は試料7に同じである。

【0069】また、試料10の製造方法は次の通りである。クレイであるNa-モンモリロナイト300gを水9700gに分散させてクレイ水スラリーを作製した。そして、熱可塑性樹脂のポリカーボネート（GEプラスチック製レキサン131）を投入量10.0kg/時間で図1に示すとき2軸混練機のホッパーより円筒に投入し、同様にクレイ分散剤のドデシルアンモニウムクロライドを投入量0.15kg/時間で投入し、加熱混練し溶融した。その後、2軸混練機の注入口より上記クレイ水スラリーを投入量10kg/時間で注入し、さらに溶融混練した。以上により試料10にかかる高分子組成物を得た。

【0070】試料11はクレイ分散剤のドデシルアンモニウムクロライドを投入量0.3kg/時間に変えた以外は試料10に同じである。試料12はクレイ分散剤をドデシルアンモニウムクロライド、投入量0.075kg/時間に変えた以外は試料10に同じである。試料13はクレイ分散剤をポリビニルアルコール、投入量0.15kg/時間に変えた以外は試料10に同じである。

【0071】また、試料14の製造方法は次の通りである。クレイであるNa-モンモリロナイト150gを水9850gに分散させてクレイ水スラリーを作製した。そして、熱可塑性樹脂のナイロン6（宇部興産製1015B）を投入量9.85kg/時間で図1に示すとき2軸混練機のホッパーより円筒に投入し、同様にクレイ分散剤のドデシルアンモニウムクロライドを投入量0.15kg/時間で投入し、加熱混練し溶融した。その後、2軸混練機の注入口より上記クレイ水スラリーを投入量10kg/時間で注入し、さらに溶融混練した。以上により試料14にかかる高分子組成物を得た。

【0072】試料15はクレイ分散剤のドデシルアンモニウムクロライドの投入量を0.3kg/時間に変えた以外は試料14に同じである。試料16はクレイ分散剤をドデシルアンモニウムクロライド、投入量0.075kg/時間に変えた以外は試料14に同じである。試料17はクレイ分散剤をポリビニルアルコール、投入量0.15kg/時間に変えた以外は試料14に同じである。

【0073】また、試料18の製造方法は次の通りである。クレイであるNa-モンモリロナイト500gを水9500gに分散させてクレイ水スラリーを作製した。そして、熱可塑性樹脂のポリプロピレン（三菱化学MA2）を投入量9.5kg/時間で図1に示すとき2軸混練機のホッパーより円筒に投入し、クレイ分散剤のドデシルアンモニウムクロライドを投入量0.2kg/時間で投入し、加熱混練し溶融した。その後、2軸混練機の注入口より上記クレイ水スラリーを投入量10kg/時間で注入し、さらに溶融混練した。以上により試料18にかかる高分子組成物を得た。



13

【0074】試料19はクレイ分散剤をドデカンスルホン酸ナトリウムの投入量を0.45kg/時間に変えた以外は試料18に同じである。試料20はクレイ分散剤をドデカンスルホン酸ナトリウムクロライド、投入量0.25kg/時間に変えた以外は試料18に同じである。試料21はクレイ分散剤をポリビニルアルコール、投入量0.3kg/時間に変えた以外は試料18に同じである。

【0075】また、試料22の製造方法は次の通りである。クレイであるNa-モンモリロナイト300g、クレイ分散剤であるドデカンスルホン酸ナトリウム150gを水9700gに分散させてクレイ水スラリーを作製した。そして、熱可塑性樹脂のポリカーボネートを投入量10kg/時間で、図1に示すごとき2軸混練機のホッパーより円筒に投入し、加熱混練し溶融した。その後、2軸混練機の注入口より上記クレイ分散剤を含んだクレイ水スラリーを投入量10kg/時間で投入し、さらに溶融混練した。以上により試料22にかかる高分子組成物を得た。

【0076】試料23はクレイ分散剤のドデカンスルホン酸ナトリウムの投入量を300gに変えた以外は試料22に同じである。試料24はクレイ分散剤をポリビニルアルコールの投入量を300gに変えた以外は試料22に同じである。

【0077】また、試料25の製造方法は次の通りである。クレイであるNa-モンモリロナイト150g、クレイ分散剤であるドデカンスルホン酸ナトリウム75gを水9850gに分散させてクレイ水スラリーを作製した。そして、熱可塑性樹脂のナイロン6を投入量10kg/時間で、図1にかかる2軸混練機のホッパーより投入し、加熱混練し溶融した。その後、2軸混練機の注入口より上記クレイ分散剤を含んだクレイ水スラリーを投入量10kg/時間で投入し、さらに溶融混練した。以上により試料25にかかる高分子組成物を得た。

【0078】試料26はクレイ分散剤のドデカンスルホン酸ナトリウムを300gに変えた以外は試料25に同じである。試料27はクレイ分散剤のポリビニルアルコールを300gに変えた以外は試料25に同じである。

【0079】また、試料28の製造方法は次の通りである。クレイであるNa-モンモリロナイト500g、クレイ分散剤であるドデカンスルホン酸ナトリウム250gを水9500gに分散させてクレイ水スラリーを作製した。そして、熱可塑性樹脂のポリプロピレン(三菱化学MA2)を投入量10kg/時間で、図1にかかる2軸混練機のホッパーより投入し、加熱混練し溶融した。その後、2軸混練機の注入口より上記クレイ分散剤を含んだクレイ水スラリーを投入量10kg/時間で投入し、さらに溶融混練した。以上により高分子組成物を得た。

【0080】試料29はクレイ分散剤のドデカンスルホン酸ナトリウムの量を500gに変えた以外は試料28

14

に同じである。試料30はクレイ分散剤をポリビニルアルコールの量を225gに変えた以外は試料28に同じである。

【0081】次に、各比較試料について説明する。比較試料C1は、熱可塑性樹脂のポリカーボネートである。比較試料C2は、図1に示す2軸混練機において熱可塑性樹脂のポリカーボネートを投入量9.7kg/時間で、クレイであるNa-モンモリロナイトを投入量0.3kg/時間でホッパーより円筒に投入し、溶融混練して作製した高分子組成物である。

【0082】比較試料C3は、次のようにして作製した。クレイであるNa-モンモリロナイト、300gを、水9700gに分散させてクレイ水スラリーを得た。次に、図1に示す2軸混練機において熱可塑性樹脂のポリカーボネートを投入量10kg/時間でホッパーより投入し、加熱混練し溶融した。その後、2軸混練機の注入口より上記クレイ水スラリーを投入量10kg/時間で投入し、さらに溶融混練した。これにより比較試料C3にかかる高分子組成物を得た。

【0083】比較試料C4は、熱可塑性樹脂のナイロン6である。比較試料C5は、図1に示す2軸混練機において熱可塑性樹脂のナイロン6を投入量9.85kg/時間で、クレイであるNa-モンモリロナイトを投入量0.15kg/時間でホッパーより投入し、溶融混練して作製した。比較試料C6は熱可塑性樹脂のポリプロピレンである。比較試料C7は図1に示す2軸混練機において熱可塑性樹脂のポリプロピレンを投入量9.5kg/時間で、クレイであるNa-モンモリロナイトを投入量0.5kg/時間でホッパーより投入し、溶融混練した。

【0084】比較試料C8は次のようにして作製した。クレイであるNa-モンモリロナイト、500gを、水9500gに分散させてクレイ水スラリーとした。次に、図1に示す2軸混練機において熱可塑性樹脂のポリプロピレンを投入量10kg/時間でホッパーより投入し、加熱混練し溶融した。その後、注入口より上記クレイ水スラリー(10kg/時間)を投入し、さらに溶融混練した。これにより比較試料C8にかかる高分子組成物を得た。

【0085】次に、これら試料、比較試料の性能を評価する方法について説明する。まず、各試料、比較試料中におけるクレイ量を、という方法で測定し、表1～表3に記載した。

【0086】クレイの分散状態についてであるが、これは光学顕微鏡、透過電子顕微鏡観察により次のように評価し、表1～表3に記載した。

○：ナノレベルでの分散、クレイを構成するシートの積層数1～5層。

○：ナノレベルでの分散、クレイを構成するシートの積層数1～10層。

△：サブミクロンレベルの分散。

×：ミクロンレベル以上の分散（凝集している）。

【0087】また、力学特性を引張試験により評価した。この引張試験は JIS K 7113 で、測定温度 25℃、ヘッド速度 5mm/分で行った。この試験により引張弾性率と引張強度、伸びとを測定し、表 1～表 3 に記載した。

【0088】また、熱安定性については次のような試験を行った。各試料、比較試料を 10g 秤量し、これを直径 2cm の加熱シンジューに入れ溶融させた後、該溶融した試料や比較試料の表面に対し輪を接触させた。この輪を 50rpm で 5 分間、回転させた。その後、シンジューより試料や比較試料を取り出し、光学顕微鏡、透過電子顕微鏡にてクレイの分散状態を観察した。観察結果を次のように評価し、表 1～表 3 に記載した。

O：変化なく、ナノレベルで分散。

△：サブミクロンレベルの凝集あり。

×：ミクロンレベル以上の凝集あり。

【0089】ここに試料 1～3、試料 10～13、試料 23～24 は本発明にかかる製造方法にて作製された、ポリカーボネートを含む高分子組成物である。比較試料 C1 は単なるポリカーボネート樹脂、比較試料 C2、C3 はクレイを含むポリカーボネート樹脂であるが、製造するに当たりクレイ分散剤を使用していない。

【0090】表 1～3 より知れるごとく、本発明にかかる試料 1～3、試料 10～13、試料 23～24 は単なるポリカーボネート樹脂である比較試料 C1 と比べて、引張弾性率が大いに高く、また引張強度や伸びは同等かそれ以上に大きいことが分かった。そして、熱安定性に優れ、加熱、溶融した後もクレイの分散状態に変化がないことから、これらの各試料を作製後、加熱成形等を実施しても、上記特徴が失われないことが分かった。

【0091】一方、比較試料 C2 はそもそもクレイが微細分散しておらず、引張弾性率は比較試料 C1 と同程度、引張強度や伸びはこれより低くなったことが分か

た。また比較試料 C3 は製造直後は本発明にかかる試料と同じ程度に優れた引張弾性率等を有するが、加熱、溶融後はクレイがサブミクロンレベルで凝集してしまうため、熱安定性に劣ることが分かった。

【0092】また、試料 4～6、試料 14～17、試料 25～27 は本発明にかかる製造方法にて作製された、ナイロン 6 を含む高分子組成物であり、比較試料 C4 は単なるナイロン 6、比較試料 C5 はクレイを含むナイロン 6 であるが、製造にあたりクレイ分散剤を用いていない。同表より知れるごとく、本発明にかかる試料は引張弾性率、引張強度、伸びが比較試料 C4 よりも大きいことが分かった。また、比較試料 C5 はナイロン 6 単独の比較試料 C5 よりも上記性能に劣ることが分かった。

【0093】また、試料 7～9、試料 18～21、試料 28～30 は本発明にかかる製造方法にて作製された、ポリプロピレンを含む高分子組成物であり、比較試料 C6 は単なるポリプロピレン、C7、C8 は製造にあたりクレイ分散剤を用いていない。同表より知れるごとく、本発明にかかる試料は引張弾性率が比較試料 C6 よりも大いに優れ、引張強度や伸びも優れており、熱安定性にも優れていることが分かった。比較試料 C7 はポリプロピレン単独の比較試料 C6 よりも上記性能に劣ることが分かった。また、比較試料 C8 は上記性能については本発明と同等の性能を発揮するが、熱安定性に劣ることが分かった。

【0094】以上より、本発明にかかる製造方法で作製した高分子組成物は、各種熱可塑性樹脂に対しクレイが均一かつ微細に分散しており、この分散状態が熱安定性に優れていることが分かった。また、本発明にかかる高分子組成物は引張弾性率、引張強度、伸びについて、熱可塑性樹脂単独の組成物よりも同等かそれ以上の性能を発揮することが分かった。

【0095】

【表 1】

(表1)

試料No.	クレイ量 (wt%)	クレイ分 散状態	引張弾性 率(Mpa)	引張強度 (Mpa)	伸び(%)	熱安定性
1	2.8	◎	1300	75	>100	○
2	2.9	◎	1290	73	>100	○
3	2.9	◎	1290	72	>100	○
4	1.5	◎	1380	80	>100	○
5	1.5	◎	1390	79	>100	○
6	1.5	◎	1370	80	>100	○
7	5	○	1200	36	>100	○
8	5.1	○	1220	36	>100	○
9	5	○	1230	36	>100	○
10	2.8	◎	1350	76	>100	○
11	2.9	◎	1360	78	>100	○
12	2.9	◎	1320	77	>100	○
13	3	◎	1330	78	>100	○
14	1.5	◎	1420	82	>100	○
15	1.5	◎	1430	83	>100	○

【0096】

【表2】

試料No.	クレイ量 (wt%)	クレイ分 散状態	引張弾性 率(Mpa)	引張強度 (Mpa)	伸び(%)	熱安定性
16	1.5	◎	1410	81	>100	○
17	1.5	◎	1400	81	>100	○
18	5	○	1250	37	>100	○
19	5	○	1240	38	>100	○
20	4.9	○	1240	38	>100	○
21	5	○	1250	37	>100	○
22	3	◎	1340	77	>100	○
23	3	◎	1330	78	>100	○
24	3	◎	1340	79	>100	○
25	1.5	◎	1410	80	>100	○
26	1.5	◎	1400	82	>100	○
27	1.5	◎	1405	81	>100	○
28	5	○	1250	35	>100	○
29	4.9	○	1260	36	>100	○
30	5	○	1265	38	>100	○

【0097】

【表3】

比較試料 No.	クレイ量 (wt%)	クレイ分 散状態	引張弾性 率(Mpa)	引張強度 (Mpa)	伸び(%)	熱安定性
C1	0	—	1050	73	>100	—
C2	3	×	1060	60	11	—
C3	3	◎	1300	75	>100	△
C4	0	—	1100	67	>100	—
C5	1.5	×	1090	60	13	—
C6	0	—	780	33	>100	—
C7	5	×	720	30	25	—
C8	5	○	1220	35	>100	△

【0098】

造方法を提供することができる。

【発明の効果】上述のごとく、本発明によれば、各種熱可塑性樹脂に対しクレイが均一かつ微細に分散すると共にクレイの分散状態の熱安定性の高い高分子組成物の製

【図面の簡単な説明】

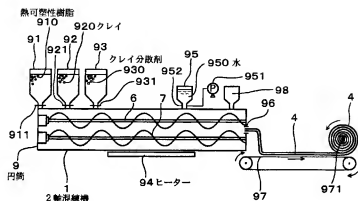
【図1】実施形態例1における、2軸混練機の構成を示す説明図。

## 【符号の説明】

910... 熱可塑性樹脂,  
920... クレイ,

930... クレイ分散剤,  
950... 水,

【図1】



(11)

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

C 08 K 5/5317  
C 08 L 101/00  
101/14

識別記号

F I

C 08 K 5/5317  
C 08 L 101/00  
101/14

テーム(参考)

(72) 発明者 加藤 誠

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72) 発明者 臼杵 有光

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72) 発明者 佐藤 紀夫

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1 株式会社豊田中央研究所内

F テーム(参考) 4F070 AA04 AA05 AA06 AA07 AA08

AA09 AA13 AA15 AA16 AA18  
AA22 AA23 AA32 AA34 AA42  
AA47 AA50 AA52 AA53 AA54  
AA55 AA58 AA60 AB08 AB09  
AC12 AC27 AC36 AC38 AC42  
AC43 AC45 AC50 AC55 AC72  
AC74 AC80 AC83 AC84 AE01  
AE14 FA03 FA05 FA14 FB06  
FB07 FC06

4J002 AB032 AB052 AC011 AC031

AC051 AC071 AC081 AC091  
AH032 BB031 BB121 BB151  
BB131 BC031 BC061 BD041  
BD101 BD121 BE022 BG012  
BG041 BG061 BN151 BQ002  
CB001 CF061 CG001 CH022  
CH041 CH071 CH091 CK021  
CL001 CM041 CN011 CN031  
CP031 DJ016 DJ036 DJ056  
EN117 EN137 EV257 EW127  
EW177 FD202 FD207